

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141069

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-079535

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : MATSUBARA KEIKO
TSUNO TOSHIKI
YOON SANG-YOUNG

(30)Priority

Priority number : 2000250256 Priority date : 21.08.2000 Priority country : JP

(54) ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with improved cycle characteristics at high-rate discharge by enhancing electrolyte retentivity of a negative electrode and at the same time improving rate of diffusion of lithium ions in the negative electrode.

SOLUTION: The electrode for the lithium secondary battery adopted is characterized as containing at least carbon material which can reversibly store and discharge lithium ions one metal oxide from among yttrium oxide, cerium oxide and titanium oxide. The electrode can improve its electrolyte retentivity by an addition of metal oxide, and can improve rate of diffusion of lithium ions in the electrode, so that cycle characteristics can be improved at high-rate discharge.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141069

(P2002-141069A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-79535(P2001-79535)
(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)
(31) 優先権主張番号 特願2000-250256(P2000-250256)
(32) 優先日 平成12年8月21日 (2000.8.21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 590007817
三星エスディアイ株式会社
大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地
(72) 発明者 松原 恵子
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
会社サムスン横浜研究所 電子研究所内
(72) 発明者 津野 利章
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
会社サムスン横浜研究所 電子研究所内
(74) 代理人 100089037
弁理士 渡邊 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極電極の電解液保持能を高めるとともに負極電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させ、これにより高率放電時でのサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料と、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの少なくとも1以上の金属酸化物とを少なくとも含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用の電極を採用する。この電極によれば、金属酸化物の添加により電極の電解液保持能を向上させることができ、また電極中でのリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時でのサイクル特性を向上できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料と、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの1以上の金属酸化物とを少なくとも含んでなる負極材料を有することを特徴とするリチウム二次電池用の電極。

【請求項2】 前記負極材料は、前記炭素材料の周りに、該炭素材料より粒径が小さな前記金属酸化物が分散して配置され、かつ前記炭素材料及び前記金属酸化物が非晶質炭素膜によって被覆されてなることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項3】 前記金属酸化物が酸化イットリウムであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項4】 前記炭素材料100重量部に対する前記金属酸化物の添加量が0.1～30重量部の範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項5】 前記金属酸化物の平均粒径が、10nm～10μmの範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項6】 前記非晶質炭素膜は、高分子材料を前記炭素材料及び前記金属酸化物に付着させた後に焼成することによって形成されたものであることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項7】 前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか1種より選ばれるものであることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用の電極。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極を負極電極として備え、更に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、電解質とを具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用の負極電極及びリチウム二次電池に関するものであり、特に、負極電極におけるリチウムイオンの拡散速度及び非水電解液の液保持性を高めると同時に、充放電容量を高めることを目的とした技術に関する。

【0002】

【従来の技術】小型軽量化及び高性能化が進んでいる携帯電子機器のニーズに応えるため、リチウム二次電池の高容量化が急務となっている。最近のリチウム二次電池の負極電極は、負極活物質である炭素材料と高分子結着材とが分散したスラリーをCu箔等の集電体に塗布した

後、乾燥、ロールプレス等の工程を経て製造されている。こうして得られた負極電極は、炭素材料及び高分子結着材からなる負極合材が前記の集電体上に担持されて構成されている。

【0003】ところで、リチウム二次電池の高容量化を達成するには様々な手段が考えられるが、電池内にできるだけ多量の活物質を充填することも有効な手段の一つである。従って、上記の負極電極の製造の際に、可能な限り負極電極をプレスして負極合材を高密度化させることが検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし負極合材を高密度化すると、負極合材の空隙率が低下して負極電極の電解液保持能が低下し、更に負極電極中におけるリチウムイオンの拡散速度が低下するため、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑に行われなくなり、充放電効率が低下するという問題があった。

【0005】また、負極電極中でのリチウムイオンの拡散速度の低下の影響は、高率放電時において特に顕著となり、負極電極を高密度化して炭素材料を増量したにもかかわらず、高率放電時における放電容量及びサイクル特性が低下するという問題があった。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、負極電極の電解液保持能を高めるとともに負極電極中でのリチウムイオンの拡散速度を向上させ、これにより充放電効率と高率放電時の放電容量及びサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明のリチウム二次電池用の電極は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料と、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの1以上の金属酸化物とを少なくとも含んでなる負極材料を有することを特徴とする。また、本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載の電極であって、前記負極材料は、前記炭素材料の周りに、該炭素材料より粒径が小さな前記金属酸化物が分散して配置され、かつ前記炭素材料及び前記金属酸化物が非晶質炭素膜によって被覆されてなることを特徴とする。尚、前記の金属酸化物には酸化イットリウムの適用が最も好ましい。

【0008】また本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載の電極であって、前記炭素材料100重量部に対する前記金属酸化物の添加量が0.1～30重量部の範囲であることを特徴とする。更に本発明のリチウム二次電池用の電極は、先に記載の電極であって、前記金属酸化物の平均粒径が、10nm～10μmの範囲であることを特徴とする。

【0009】更に、本発明のリチウム二次電池用の電極

は、先に記載の電極であって、前記非晶質炭素膜が、高分子材料を前記炭素材料及び前記金属酸化物に付着させた後に焼成することによって形成されたものであることを特徴とする。前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか1種より選ばれるものであることを好ましい。

【0010】上記のリチウム二次電池用の電極は、炭素材料及び、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの1以上の金属酸化物を少なくとも含む負極材料を有してなり、これらの金属酸化物は非水電解液に対する濡れ性に優れるため、電解液に対する電極の濡れ性を高めて電解液保持能を向上させることができ、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑になって充放電効率を向上させることが可能になる。

【0011】また、炭素材料の周りに金属酸化物を分散配置させ、炭素材料と金属酸化物を非晶質炭素膜で覆うことにより、非晶質炭素膜にリチウムの吸蔵・放出を行わせることができ、電極の充放電容量を向上させることが可能になる。また、非晶質炭素膜で炭素材料を覆うことにより、炭素材料が直接に電解液に触れることがなく、電解液の還元分解が抑制されてサイクル特性の向上が可能になる。更に、炭素材料の周りに濡れ性に優れた金属酸化物が配置されているので、電解液に対する炭素材料自体の濡れ性を向上させることができ、充放電効率が一層高くなり、サイクル特性の向上が可能になる。

【0012】特に酸化イットリウムは、電極中のリチウムイオンの拡散速度をより向上させることができるので、高率放電時での放電容量及びサイクル特性の向上が可能になる。また、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため充放電時に電極電位が極端に変動せず、電圧が安定な電気エネルギーを供給することが可能になる。

【0013】金属酸化物の添加量は上記の範囲であることが好ましい。金属酸化物の添加量が0.1重量部未満であると、電極の電解液保持能を十分に高めることができないので好ましくなく、また添加量が30重量部を越えると負極活物質である炭素材料の添加量が相対的に低下し、電極の充放電容量が低下してしまうので好ましくない。

【0014】また、前記金属酸化物の平均粒径は上記の範囲であることが好ましい。金属酸化物の平均粒径が10nm未満であると電解液の保持機能が低下するので好ましくなく、金属酸化物の平均粒径が10μmを越えると電極中におけるリチウムの拡散速度が低下するおそれがあるので好ましくない。尚、金属酸化物を炭素材料の周りに配置させて非晶質炭素膜で覆う場合は、金属酸化物の粒径を炭素材料の粒径より小さくすることが好まし

い。これは、炭素材料の周りに金属酸化物を分散配置させるためには金属酸化物の粒径を炭素材料の粒径より小さくする必要があるためである。

【0015】また、上記のリチウム二次電池用の電極は、例えば、前記の負極材料と高分子結着材とを含む負極合材を所定の形状に成形したもので良く、前記の負極合材を銅箔等の集電体に坦持させたもので良い。尚、本発明の負極電極は、ここで挙げた形態に限られず、このほかの形態からなるものであってもよい。

【0016】次に本発明のリチウム二次電池は、先のいずれかに記載のリチウム二次電池用の電極を負極電極として備え、更に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、電解質を具備してなることを特徴とする。すなわち本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料と、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタンのうちの1以上の金属酸化物を少なくとも含んでなる負極材料を有する負極電極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極電極と、電解質を具備してなるものである。また、本発明のリチウム二次電池は、前記負極材料が、炭素材料の表面に、該炭素材料より粒径が小さな前記金属酸化物が分散して配置され、かつ前記炭素材料及び前記金属酸化物が非晶質炭素膜によって被覆されてなることを特徴とする。特に、前記の金属酸化物としては酸化イットリウムが好ましい。

【0017】また本発明のリチウム二次電池では、前記炭素材料100重量部に対する前記金属酸化物の添加量を0.1〜30重量部の範囲とすることが好ましい。更に本発明のリチウム二次電池では、前記金属酸化物の平均粒径を、10nm〜10μmの範囲とすることが好ましい。

【0018】更に、本発明のリチウム二次電池では、前記非晶質炭素膜が、高分子材料を前記炭素材料及び前記金属酸化物に付着させた後に焼成することによって形成されたものであることを特徴とする。前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか1種より選ばれるものであることを好ましい。

【0019】上記のリチウム二次電池によれば、負極電極に上記の金属酸化物が含まれ、これらの金属酸化物は非水電解液に対する濡れ性に優れるため、電解液に対する負極電極の濡れ性を向上させて負極電極の電解液保持能を向上させることが可能となり、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出が円滑になって充放電効率を向上させることが可能になる。

【0020】また、炭素材料の表面に金属酸化物を分散配置させ、炭素材料と金属酸化物を非晶質炭素膜で覆うことにより、非晶質炭素膜にリチウムの吸蔵・放出を行わせることができ、リチウム二次電池の充放電容量を向

上させることが可能になる。また、非晶質炭素膜で炭素材料を覆うことにより、炭素材料が直接に電解液に触れることがなく、電解液の還元分解が抑制されてリチウム二次電池のサイクル特性の向上が可能になる。

【0021】また、特に酸化イットリウムは負極電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時での放電容量及びサイクル特性を向上させることが可能になる。更に、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため充放電時に電極電位が極端に変動しないので、電池の放電電圧が安定し、良質な電気エネルギーを供給することが可能になる。

【0022】金属酸化物の添加量は上記の範囲が好ましく、その理由は先に述べた理由と同一である。また、金属酸化物の平均粒径は上記の範囲であることが好ましく、その理由も先に述べた理由と同一である。

【0023】また、上記のリチウム二次電池は、例えば、円筒形、角形、コイン型、あるいはシート型等の種々の形状からなるものであってもよく、またここで挙げた形態に限られず、このほかの形態からなるものであってもよい。

【0024】リチウム二次電池を構成する正極電極は、例えば、正極活物質と導電助材と結着材よりなる正極合材を具備してなるものを挙げることができる。正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げることができる。またセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができ、後述するポリマー電解質膜等を用いることもできる。

【0025】電解質としては、例えば、リチウム塩を非水溶媒に溶解させてなる非水電解液を用いることができる。非水電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiA

sF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただしx、yは自然数）、 LiCl 、 LiI 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを用いることができる。

【0026】また電解質として、上記の非水電解液を高分子材料に添加してゲル化させて構成したポリマー電解質を用いることもできる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を、図面を参照して説明する。なお、本発明のリチウム二次電池は、以下に説明する形態に限られるものではない。図1には本発明の実施形態であるリチウム二次電池1の一例を示す。図1に示すリチウム二次電池1は円筒型と呼ばれるもので、本発明に係るシート状の負極電極2（電極）と、シート状の正極電極3と、これら負極電極2と正極電極3との間に配置されたセパレータ4と、主として負極電極2、正極電極3及びセパレータ4に含浸されるリチウム塩を含む非水電解液と、円筒状の電池容器5と、電池容器5を封口する封口部材6とを主体として構成されている。そしてこのリチウム二次電池1においては、負極電極2と正極電極3とセパレータ4とが重ね合わされ、これらがスパイラル状に巻回された状態で電池容器5に収納されて構成されている。

【0028】本発明に係る負極電極2（電極）は、負極合材が銅箔等よりなる集電体に担持されてなるものである。負極合材は、負極活物質である炭素材料と、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化セリウム（ CeO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）のうちの少なくとも1以上の金属酸化物とを少なくとも含む負極材料と、炭素材料及び金属酸化物を結着させる例えばポリフッ化ビニリデン等の高分子結着材とを含んでなるものである。負極材料の形態としては、炭素材料と金属酸化物を単に混合したものや、後述するように炭素材料と金属酸化物とを非晶質炭素膜によって複合化したものが挙げられる。

【0029】炭素材料は、可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できるものが好ましく、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維等を例示できる。特に、X線広角回折による（002）面の面間隔d002が0.37nm以下である黒鉛化が進んだ炭素材料を用いることが好ましい。

【0030】また上記の金属酸化物は、非水電解液に対する濡れ性に優れるため、非水電解液に対する負極電極2の濡れ性を高めて負極電極2の電解液保持能を向上させる。金属酸化物の添加量は、炭素材料100重量部に対して0.1～30重量部の範囲が好ましく、3～5重量部の範囲がより好ましい。金属酸化物の添加量が0.1重量部未満であると、負極電極2の電解液保持能を十

分に高めることができなくなるので好ましくなく、添加量が30重量部を越えると負極活物質である炭素材料の添加量が相対的に低下し、負極電極2の充放電容量が低下してしまうので好ましくない。

【0031】また、金属酸化物の平均粒径は、10nm～10μmの範囲であることが好ましく、50～200nmの範囲であることがより好ましい。金属酸化物の平均粒径が10nm未満であると電解液の保持機能が低下するので好ましくなく、金属酸化物の平均粒径が10μmを越えると負極電極2におけるリチウムイオンの拡散速度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0032】負極電極2の電解液保持能を向上させるものとしては、上記のように Y_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 といった金属酸化物を例示でき、これらの金属酸化物は負極電極2の電解液保持能とリチウムイオンの拡散速度を同時に向上させるという2つの効果を併せ持つので、リチウム二次電池1の充放電効率、放電容量及びサイクル特性を同時に改善できる。

【0033】また、これらの中でも酸化イットリウム(Y_2O_3)は特に、負極電極2中におけるリチウムイオンの拡散速度をより向上できるので好ましい。更に酸化イットリウム(Y_2O_3)は、リチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、酸化イットリウムに対するリチウムイオンの吸蔵・放出反応が起きることがなく、従って酸化イットリウムとリチウムイオンとに基づく酸化還元電位が生じることがない。これにより充放電時における負極電極2の電位は、炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵・放出反応に基づく電位が見られるのみであり、その他の要因による電位の急激な変動はみられない。従って本発明のリチウム二次電池1によれば、放電電圧が比較的安定した良質な電気エネルギーを供給することができる。

【0034】また、本発明に係る負極電極2(電極)を構成する負極合材は、前記炭素材料の周りに該炭素材料より粒径が小さな金属酸化物が分散して配置され、かつ前記炭素材料及び前記金属酸化物が非晶質炭素膜によって被覆されてなる負極材料と、ポリフッ化ビニリデン等の高分子結着材とを含んでなるものでもよい。この場合、金属酸化物は粒子状であることが好ましい。

【0035】尚、「周りに」とは、炭素材料に対する金属酸化物の位置関係を表すものであって、炭素材料の「表面上もしくは表面近傍」を意味する。即ち、金属酸化物が炭素材料の表面に接合した状態と、金属酸化物が炭素材料の表面から離間して炭素粒子の周囲に位置することを含む。更に「分散して配置」とは、複数の金属酸化物が相互に分散した状態で炭素材料の表面に接合若しくは表面からわずかに離間して位置している状態を意味する。尚、金属酸化物同士は凝集しない程度で相互に接触していてもよい。また、「被覆」とは、被覆対象粒子を完全に覆うことによって被覆対象粒子同士を結合させ

る状態を意味する。この場合、被覆対象粒子は必ずしも直接に接していなくても良い。具体的には、炭素材料及び金属酸化物を非晶質炭素膜によって被覆するとは、炭素材料及び金属酸化物を非晶質炭素膜によって完全に覆って炭素材料と金属酸化物を結合させることや、非晶質炭素膜中に金属酸化物を埋め込んで炭素材料表面に近接させたことを意味する。従って本発明に係る負極材料には、以下に示すような様々な形態のものが含まれる。

【0036】例えば、図2に示す負極材料11は、炭素材料12の表面に複数の金属酸化物13…が相互に分散した状態で接合し、非晶質炭素膜14が金属酸化物13…の粒径よりも小さくかつ均一な膜厚で炭素材料12と金属酸化物13…を被覆することにより構成されている。

【0037】また図3に示す負極材料11は、複数の炭素材料12…の表面に複数の金属酸化物13…が相互に分散した状態で接合し、非晶質炭素膜14が金属酸化物13…の粒径よりも大きくかつ均一な膜厚で炭素材料12…と金属酸化物13…を覆うように形成されるとともに、この非晶質炭素膜14によって複数の炭素材料12…が結合されて構成されている。図3では、2つまたは3つの炭素材料12…が非晶質炭素膜14によって結合されている状態を示すが、これに限られず、4つ以上の炭素材料12…が非晶質炭素膜14によって結合されていても良い。

【0038】更に、図4に示す負極材料11は、炭素材料12の表面に複数の金属酸化物13…が相互に分散した状態で接合し、非晶質炭素膜14が炭素材料12と金属酸化物13…を被覆することにより構成されている。図4に示す非晶質炭素膜14の膜厚は不均一であり、例えば、炭素材料12のみを覆う部分では膜厚が金属酸化物13…の粒径よりも大きく設定され、金属酸化物13…を覆う部分では膜厚が金属酸化物13…の粒径よりも小さく設定されている。

【0039】更に、図5に示す負極材料11は、炭素材料12の表面に複数の金属酸化物13…が相互に分散した状態で接合し、非晶質炭素膜14が炭素材料12と金属酸化物13…を被覆することにより構成されている。図5に示す非晶質炭素膜14の膜厚は不均一であり、例えば、炭素材料12のみを覆う部分では膜厚が金属酸化物13…の粒径よりも大きく設定され、金属酸化物13…を覆う部分では膜厚が金属酸化物13…の粒径よりも小さく設定され、しかも非晶質炭素膜14の表面は金属酸化物13…の形状を反映することなく凹凸のないなめらかな面に形成されている。

【0040】本発明の負極材料は図2～5に示したものに限られず、上記の用語の意義を満足する限り、どのようなものであっても良い。

【0041】負極材料に含まれる炭素材料11は、X線広角回折による(002)面の面間隔d002が0.33

5 nm以上0.37 nm以下のものが好ましく、0.335 nm以上0.340 nm以下のものがより好ましい。面間隔d002が0.37 nmを越えると炭素材料の結晶性が低下し、不可逆容量が増加するので好ましくない。また、炭素材料12の粒径は、2 μ m以上70 μ m以下の範囲が好ましい。炭素材料12の粒径が2 μ m未満では、炭素材料12の粒径が金属酸化物13…の粒径よりも相対的に小さくなり、金属酸化物13…を炭素材料12の表面に均一に付着させることが困難になるので好ましくなく、粒径が70 μ mを越えると、集電体との密着性が低下して剥がれやすくなるので好ましくない。

【0042】次に非晶質炭素膜14は、図2～図5に示すように、炭素材料12及び金属酸化物13…を覆うとともに、金属酸化物13…を炭素材料12の表面上に付着させている。この非晶質炭素膜14は、図3に示すように炭素材料12…同士を結合させる作用もある。この非晶質炭素膜14は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料等の高分子材料を熱処理して得られたもので、黒鉛化が比較的に進んでいないもので非晶質なものであり、0.37 nm以上の面間隔d002を有するものである。非晶質炭素膜14が非晶質であるため、有機電解液が非晶質炭素膜14に触れても分解するおそれがなく、負極材料11の充放電効率を高くできる。非晶質炭素膜14の面間隔d002が0.37 nm未満であると、非晶質炭素膜14の結晶性が向上して黒鉛構造に近づき、有機電解液を分解させてしまうおそれがあるので好ましくない。また、非晶質炭素膜14の面間隔d002を0.40 nm以下とすることにより、非晶質炭素膜14の導電性の低下を防止できる。

【0043】また、この非晶質炭素膜14はリチウムイオンに対して化学的に活性であり、リチウムイオンを吸蔵、放出できるので、リチウムに対する充放電容量を有する。従って、炭素材料12及び金属酸化物13…を覆うように非晶質炭素膜14を形成することにより、負極材料11の充放電容量を高め、負極電極のエネルギー密度を向上させることができる。

【0044】また、炭素材料12の周りに濡れ性に優れた金属酸化物13…が配置されているので、電解液に対する炭素材料12自体の濡れ性を向上させることができる。また、この非晶質炭素膜14は、炭素材料12と金属酸化物13…とを複合化させた後に、これらを上記の高分子材料が溶解している溶媒中に投入し、炭素材料12の表面に高分子材料を析出させ、更に焼成して得られたものなので、炭素材料12全体を完全に被覆させることができる。また、非晶質炭素膜14は密度が比較的低くリチウムイオンが透過しやすいので、炭素材料12とリチウムイオンとの反応を阻害することがない。非晶質炭素膜14の膜厚は、50 nm以上5 μ m

m以下の範囲であることが好ましい。膜厚が50 nm未満では、炭素材料12が完全に被覆されず、金属酸化物13…が炭素材料12から脱落するおそれがあるので好ましくなく、膜厚が5 μ mを越えると、リチウムイオンが炭素材料まで到達せず、充放電容量が低下してしまうので好ましくない。

【0045】次に正極電極3は、正極活物質を含む正極合材がアルミニウム箔等の集電体に塗布されてなるものである。正極合材は、正極活物質と、黒鉛等の導電助材と、これらの正極活物質と導電助材とを結着する例えばポフツ化ビニリデン等の高分子結着材とからなる。正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できるものが好ましく、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS 等を例示できる。またこの他に、リチウム二次電池の正極活物質として従来から知られているものを用いることもできる。

【0046】またセパレータ4としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

【0047】非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただしx、yは自然数）、 LiCl 、 LiI 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを用いることができる。またこの他に、リチウム二次電池の非水電解液として従来から知られているものを用いることもできる。

【0048】更に、上記の電解液を高分子材料に添加してゲル化させて構成したポリマー電解質膜を、前記のセパレータに代えて用いても良い。

【0049】

【実施例】[実施例1]

(実験例1のテストセルの製造) 平均粒径15 μ mの天

然黒鉛100重量部に、平均粒径50nmの酸化イットリウム(Y_2O_3)5重量部を加えて十分に混合し、これをN-メチルピロリドン(NMP)に投入して更に混合し、酸化イットリウムを十分に分散させた。更にポリフッ化ビニリデン10重量部をNMPに溶解してスラリー化し、このスラリーをドクターブレード法により厚さ14 μm の銅箔に塗布し、真空雰囲気中で120℃、24時間乾燥させてN-メチルピロリドンを揮発させた。このようにして、厚さ100 μm の負極合材を銅箔上に積層した。更にこの積層体を直径13mmの円形に打ち抜き、負極電極とした。

【0050】得られた負極電極を作用極とし、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と対極との間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入し、非水電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)及びエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒に溶質としてLiPF₆が1(モル/L)の濃度となるように溶解させたものを用いて、実験例1のコイン型のテストセルを作成した。

【0051】コイン型のテストセルに対して、充放電電

流を0.2Cに設定して充放電を3サイクル行った後、充放電電流を1.0Cに設定して充放電を60サイクル行った。そして、0.2Cにおける1サイクル目の充放電効率と、1.0Cにおける1サイクル目に対する60サイクル目における容量維持率をそれぞれ求めた。結果を表1に示す。

【0052】(実験例2～8のテストセルの製造)酸化イットリウム(Y_2O_3)に代えてZnO、CuO、CeO₂、TiO₂、SiO₂、SnO₂を用いたこと以外は実験例1と同様にして、実験例2～7のコイン型のテストセルを作成した。また、酸化イットリウムを添加せず、黒鉛とポリフッ化ビニリデンのみからなる負極合材を用いたこと以外は実験例1と同様にして、実験例8のコイン型のテストセルを作成した。

【0053】これらのコイン型のテストセルに対して、実験例1と同様に充放電試験を行い、0.2Cにおける1サイクル目の充放電効率と、1.0Cにおける1サイクル目に対する60サイクル目における容量維持率をそれぞれ求めた。結果を表1に併せて示す。

【0054】

【表1】

	金属酸化物の種類	充放電効率(%) (0.2C、1サイクル)	容量維持率(%) (1.0C、60サイクル/1サイクル)
実験例1	Y_2O_3	94.5	67.0
実験例2	ZnO	86.5	64.8
実験例3	CuO	85.1	64.1
実験例4	CeO ₂	91.7	43.1
実験例5	TiO ₂	91.1	44.2
実験例6	SiO ₂	92.3	31.7
実験例7	SnO ₂	83.5	13.5
実験例8	黒鉛のみ	92.2	37.4

【0055】表1から明らかなように、実験例1の Y_2O_3 を添加したテストセルは、実験例8の黒鉛のみの場合と比較して充放電効率が約2%向上し、容量維持率が約30%と大幅に向上している。実験例2及び実験例3では、容量維持率が実験例1とほぼ同程度となって実験例8より改善されているが、充放電効率は実験例8よりも7%程度低下していることがわかる。また、実験例4、5では、充放電効率が実験例8とほぼ同程度であり、容量維持率が実験例8よりも向上している。実験例6では、充放電効率が実験例8とほぼ同程度であるが、容量維持率が実験例8よりも-5.7%程度低下している。更に実験例7では、実験例8と比較して充放電効率、容量維持率の双方が低下している。

【0056】上記のように、 Y_2O_3 を添加した実験例1

のみが、充放電効率と容量維持率(サイクル特性)の双方について実験例8より向上している。これは、酸化イットリウム(Y_2O_3)が負極電極の電解液保持能を向上させるとともに、リチウムイオンの拡散速度を向上させる能力があるため、1.0Cのごとく比較的高率な放電条件でもリチウムイオンを負極電極全体に均等に拡散させることができ、これにより負極電極中の黒鉛を負極活物質として効率よく利用できたためと考えられる。

【0057】また、CeO₂、TiO₂をそれぞれ添加した実験例4、5では、充放電効率は実験例8と同等であるが、容量維持率が実験例8よりも向上している。従って、CeO₂、TiO₂についても、負極電極の特性を向上できることがわかる。

【0058】[実施例2]

(実験例9のテストセルの製造) 平均粒径 $15\mu\text{m}$ の天然黒鉛100重量部に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の酸化イットリウム(Y_2O_3)5重量部を添加し、更に水を加えて湿式混合した。この混合物に、ポリビニルアルコール樹脂の水溶液を添加し、攪拌した後に水分を蒸発させた。ポリビニルアルコール樹脂は黒鉛と酸化イットリウムの混合物100重量部に対して10重量部添加した。このようにして、天然黒鉛粒子の表面に酸化イットリウムとポリビニルアルコール樹脂皮膜とが付着した負極材料前駆体を形成した。

【0059】次に、この負極材料前駆体を、真空雰囲気中、 1000°C (1273K)で焼成することにより、ポリビニルアルコール樹脂を炭化させて非晶質炭素膜とした。このようにして、酸化イットリウムを5重量%含み、黒鉛と酸化イットリウムの表面が非晶質炭素膜で被覆された図2～図5に示すような実験例9の負極材料を製造した。

【0060】上記の負極材料に、ポリフッ化ビニリデンを混合し、更にN-メチルピロリドンを加えてスラリー液とした。このスラリー液を、ドクターブレード法により厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、真空雰囲気中で 120°C 、24時間乾燥させてN-メチルピロリドンを揮発させた。このようにして、厚さ $100\mu\text{m}$ の負極合材を銅箔上に積層した。なお、負極合材中のポリフッ化ビニリデンの含有量は8重量%であった。そして、負極合材を積層させた銅箔を直径 13mm の円形に打ち抜いて負極電極とした。

【0061】この負極電極を作用極とし、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と対極との間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入し、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)及びエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒に溶質として LiPF_6 が1(モル/L)の濃度となるように溶解させたものを用いて、コイン型のテストセルを作成した。そして、充放電電流密度を 0.2C とし、充電終止電圧を 0V (Li/Li^+)、放電終止電圧を 1.6V (Li/Li^+)として充放電試験を行った。

【0062】図6に、実験例9の負極材料を用いたテストセルの放電レート(放電電流密度)と放電容量との関係を示す。尚、図6には実験例1(黒鉛と Y_2O_3 を混合したもの)の結果を併せて示す。また図7に、放電電流 1C での実験例9のテストセルのサイクル特性を示す。尚、図7には実験例1(黒鉛と Y_2O_3 を混合したもの)及び実験例8(黒鉛のみのもの)の結果を併せて示す。

【0063】図6に示すように、実験例9の負極材料は、実験例1より放電容量が若干高めになっており、また実験例9では放電レートの増加に対する放電容量の低下が小さくなっていることがわかる。実験例9の放電容量が若干高くなったのは、リチウムに対して電気容量を

有する非晶質炭素膜が備えられているためと考えられる。また、実験例9では、液保持性の高い酸化イットリウムが非晶質炭素膜によって黒鉛の表面に配置されているため、黒鉛の濡れ性が向上して充放電効率が向上したものと考えられる。

【0064】また、図7に示すように、実施例9の負極材料は、実施例8の負極材料よりもサイクル特性が良好であることがわかる。また、実験例9と実験例8との比較では、サイクル数が1～7回のときに、実験例9が実験例8よりも高い放電容量を示しており、初期のサイクル特性も良好であることがわかる。これは、図6の場合と同様に、実験例9では液保持性の高い酸化イットリウムが非晶質炭素膜によって黒鉛の表面に配置されているため、黒鉛の濡れ性が向上して充放電効率が向上したものと考えられる。

【0065】尚、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば実施形態では円筒型のリチウム二次電池について説明したが、本発明はこれに限られず、角形、コイン型、シート型の電池に適用してもよい。

【0066】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の電極によれば、炭素材料と金属酸化物とを少なくとも含んでなり、この金属酸化物によって電極の電解液保持能を向上させることができるので、炭素材料に対するリチウムイオンの吸蔵・放出を円滑に行うことができ、これにより充放電効率が向上させることができる。また、特に酸化イットリウムは電極中のリチウムイオンの拡散速度を向上させることができるので、高率放電時における放電容量及びサイクル特性を向上させることができる。また、酸化イットリウムはリチウムイオンに対して電気化学的に不活性なので、リチウムイオンとの間で吸蔵・放出反応が起きることがなく、このため電極電位が充放電時に極端に変動しないので、電圧が安定な電気エネルギーを供給できる。

【0067】また、炭素材料の周りに金属酸化物を分散配置させ、炭素材料と金属酸化物を非晶質炭素膜で覆うことにより、非晶質炭素膜にリチウムの吸蔵・放出を行わせることができ、電極の充放電容量を向上できる。また、非晶質炭素膜で炭素材料を覆うことにより、炭素材料が直接に電解液に触れることがなく、電解液の還元分解が抑制されてサイクル特性を向上できる。更に、炭素材料の周りに濡れ性に優れた金属酸化物が配置されているので、電解液に対する炭素材料自体の濡れ性を向上させることができ、充放電効率が一層高くなり、サイクル特性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を示す斜視図である。

【図2】 本発明の実施形態である負極材料の一例を示す断面模式図である。

【図3】 本発明の実施形態である負極材料の別の一例を示す断面模式図である。

【図4】 本発明の実施形態である負極材料の更に別の一例を示す断面模式図である。

【図5】 本発明の実施形態である負極材料の他の一例を示す断面模式図である。

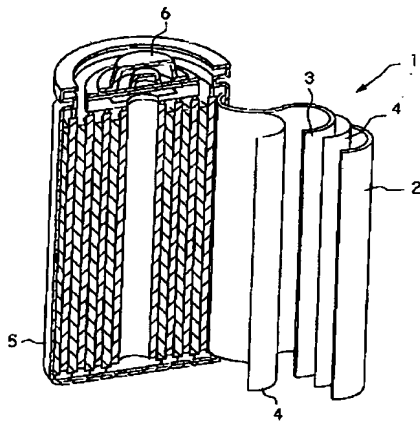
【図6】 放電レート（放電電流密度）と放電容量との関係を示す図である。

【図7】 サイクル回数と放電容量との関係を示す図である。

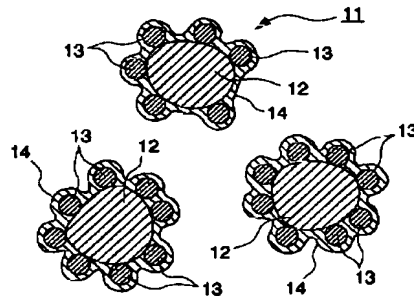
【符号の説明】

- 1 リチウム二次電池
- 2 負極電極（電極）
- 3 正極電極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封口部材
- 11 負極材料
- 12 炭素材料
- 13 金属酸化物
- 14 非晶質炭素膜

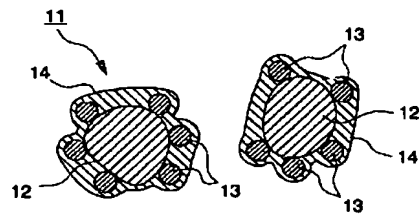
【図1】



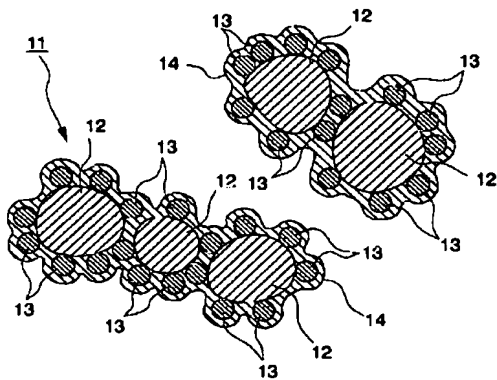
【図2】



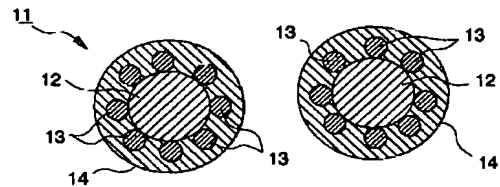
【図4】



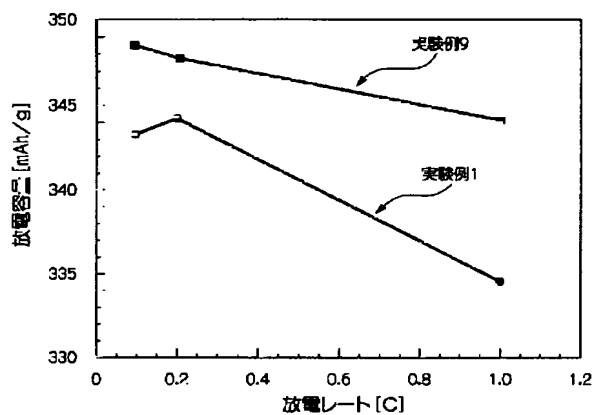
【図3】



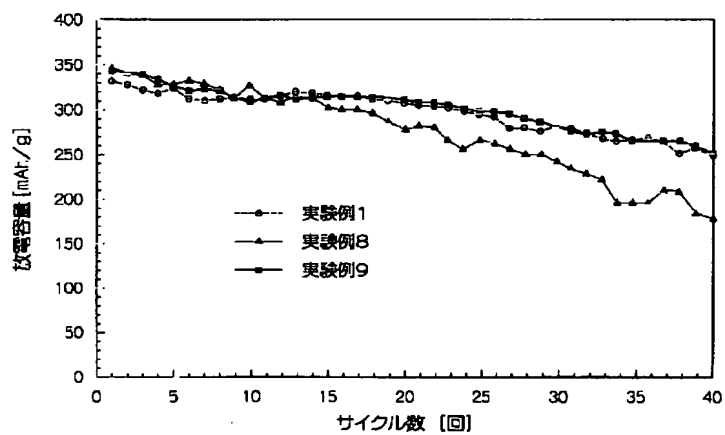
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 尹 相榮

大韓民国天安市聖域洞山588 サムスンエ
スディーアイ株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AK05

AL06 AL07 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 BJ13 CJ02 CJ22

DJ08 DJ16 DJ18 EJ05 EJ12

HJ01 HJ05

5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA08

CA09 CA11 CB07 CB08 DA03

DA09 EA12 EA23 FA04 FA17

FA18 FA20 GA22 HA01 HA05